

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月12日

出 願 番 号

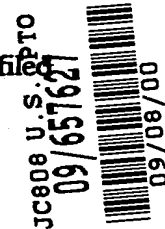
Application Number:

平成11年特許願第066552号

出 願 人

Applicant(s):

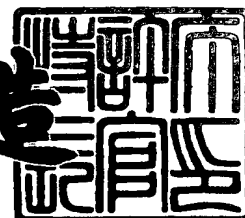
東京エレクトロン株式会社



2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064615

【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP990024

【提出日】 平成11年 3月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 16/00

【発明者】

    【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ッ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社総合研究所内

    【氏名】 神力 博

【発明者】

    【住所又は居所】 山梨県韮崎市穂坂町三ッ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社総合研究所内

    【氏名】 松本 賢治

【特許出願人】

    【識別番号】 000219967

    【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100064621

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山川 政樹

    【電話番号】 03-3580-0961

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 006194

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9813743

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に鉛とチタンからなる酸化物のペロブスカイト構造の結晶核を形成する第 1 の工程と、

前記結晶核が形成された前記基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給し、0.1 Torr 以上とした圧力で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロブスカイト結晶構造の強誘電体膜を前記基板上に形成する第 2 の工程と

を備えた

ことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の薄膜形成方法において、

前記第 1 の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.001～0.01 Torr とした圧力で鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板の上に前記結晶核を形成する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の薄膜形成方法において、

前記第 1 の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.001～0.01 Torr とした圧力で、前記希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板の上に前記結晶核を形成する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載の薄膜形成方法において、

前記第 1 の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.1 Torr 以上とした圧力で、前記希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板の上に供給して前記基板の上に前記結晶核を形成する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 5】 請求項 1 記載の薄膜形成方法において、  
前記第 1 の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、前記鉛とチタンの各有機金属原料の少なくとも 1 つ以上を有機溶媒に溶解し、これらを気化して供給することで、前記有機溶媒の気化ガスと他のガスとから構成された希釈ガスで希釈された P b と T i の各有機金属原料のガスと前記酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板上に前記結晶核を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項記載の薄膜形成方法において、  
前記第 2 の工程では、

前記鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料の少なくとも 1 つ以上を有機溶媒に溶解し、これらを気化して供給することで、前記有機溶媒の気化ガスが加わった前記希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスを供給する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 いずれか 1 項記載の薄膜形成方法において、  
前記各有機金属原料と前記酸化性ガスは異なる経路で前記基板上に導入されることを特徴とする

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 いずれか 1 項記載の薄膜形成方法において、  
前記希釈ガスは、強誘電体膜の形成に関与しないことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の薄膜形成方法において、  
前記希釈ガスは不活性ガスであることを特徴とする薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

この発明は、鉛（P b）とジルコニウム（Z r）とチタン（T i）と酸素（O）からなる強誘電体膜である P Z T の薄膜を形成する薄膜形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

強誘電体メモリ素子は、次世代の不揮発性メモリとして注目を集め、活発に研究開発がなされている。この強誘電体メモリ素子は、2つの電極の間に強誘電体膜を介在させた強誘電体キャパシタをメモリセルに用いた半導体素子である。強誘電体は、「自己分極」、つまり、一度電圧を加えると、電圧をゼロにしても分極が残っているという特性を持っており、強誘電体メモリ素子はこれを利用した不揮発性メモリである。

このような強誘電体メモリ素子の強誘電体膜としては、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 膜が広く用いられている。

## 【0003】

ここで、そのPZT薄膜を用いた強誘電体メモリ素子の構成に関して説明する。これは、図8に示すように、基本的には、シリコン基板801上に形成されたMOSトランジスタに、強誘電体膜からなるスタック型のキャパシタが接続されているものである。そのMOSトランジスタは、半導体基板801上にゲート絶縁膜802を介して形成されたゲート電極803と、そのゲート電極803両脇に形成された原料・ドレイン804とから構成されている。また、キャパシタは、 $\text{Pt}/\text{TiN}$ からなる下部電極821と、その上に形成された、PZTからなる誘電体膜822と、その上に形成された $\text{Ir}/\text{IrO}_2$ からなる上部電極823とから構成されている。

## 【0004】

また、層間絶縁膜805が、ゲート電極803を覆って形成され、また、その層間絶縁膜805上には、この図8の断面には現れないビット線となる配線層806が形成され、その上に、層間絶縁膜807が形成されている。また、その層間絶縁膜807上には、配線層808が形成されている。

そして、その配線層808を覆うように形成された層間絶縁膜809上に、上述したキャパシタが形成されている。そして、そのキャパシタを構成する下部電極821が、層間絶縁膜805、807、809を貫通して形成されたスルーホール内に形成されたタングステン(W)からなるプラグ810により、原料・ドレイン804の一方に接続している。

【 0 0 0 5 】

また、そのキャパシタを覆うように絶縁膜 8 1 1 が形成され、その上に、上部電極 8 2 3 に接続する配線層 8 1 2 が形成されている。

以上説明したように、P Z T などの強誘電体膜を用いる場合、その膜の形成は、集積回路のなるべく上層に配置するようにしている。これは、次に示す理由による。

P Z T は酸化物であるため、還元性雰囲気には晒されると還元されてしまい、その強誘電特性が劣化してしまう。また、ドライエッチングなどの反応性の高い環境においても、やはりその強誘電特性が劣化しやすい状態となる。

【 0 0 0 6 】

ところが、一般的な半導体装置の製造工程の中の特に初期段階で形成された部分は、その後の水素アニールなどの還元性雰囲気に晒されやすい。また、配線パターンの加工など、プラズマを用いる多くのドライプロセスがある。

一方、従来の D R A M のように、トランジスタの直上にキャパシタを配置する構成では、そのキャパシタの形成は半導体装置の初期段階に当たり、この上に配線構造などが形成されることになるため、キャパシタを構成する P Z T の膜が、上述した特性が劣化しやすい環境となる多くのプロセスを経ることになる。

【 0 0 0 7 】

したがって、P Z T 薄膜をキャパシタに用いる強誘電体メモリ素子の場合、そのキャパシタを半導体装置の例えば多層配線構造の上などの上層に配置し、その形成工程が半導体装置製造の後の方になるようにしている。

そして、そのように、配線構造の上層に配置するようにしているため、P Z T 薄膜の形成は、4 5 0 ℃以下の温度で行うようにしている。これは、下層に配置されている配線構造は、一般にはアルミニウムなどの金属材料を用いているため、4 5 0 ℃を越える高温に耐えられないからである。

【 0 0 0 8 】

そこで、P Z T の膜を 4 5 0 ℃以下の温度で形成する技術が提案されている。この P Z T の成膜方法について説明すると、まず、5 m T o r r と低い圧力で P b と T i の各有機金属原料ガスと、N O <sub>2</sub> などの酸化ガスを、4 4 5 ℃とした

基板上に供給する。この有機金属 (MO) 原料を用いた化学気相成長 (CVD) 法により、基板上に、 $\text{PbTiO}_3$  の結晶核を形成する。次いで、その  $5\text{mTorr}$  と低い圧力を保ったまま、今度は、 $\text{Pb}$  と  $\text{Zr}$  と  $\text{Ti}$  との各有機金属原料ガスと、 $\text{NO}_2$  などの酸化ガスを、 $445^\circ\text{C}$  とした基板上に供給する。すると、基板上にはすでに  $\text{PbTiO}_3$  の結晶核が存在しているので、 $445^\circ\text{C}$  と低い温度であっても、 $\text{PZT}$  の結晶が成長し、基板上にペロブスカイト結晶の  $\text{PZT}$  薄膜が形成される。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来では、基板全域に対して組成が均一な状態で  $\text{PZT}$  薄膜が形成できないという問題があった。このように、組成が均一な状態とならないと、形成された  $\text{PZT}$  薄膜の強誘電特性が、形成された膜の中でばらついてしまう。その組成のバラツキは、MO原料の基板上への供給が分子流状態でなされているためと考えられる。従来では、前述したように数  $\text{mTorr}$  と低い圧力下（高い真空状態）で MO原料ガスを供給していたが、このような高真空状態では、各 MO原料ガスの流れは分子流状態となる。そして、このように分子流状態では、各 MO原料を基板上に均一に供給することが非常に困難である。

#### 【0010】

この発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、 $450^\circ\text{C}$  以下の温度で、 $\text{PZT}$  のペロブスカイト結晶膜を均一に形成できるようにすることを目的とする。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明の成膜方法は、基体上に鉛とチタンからなる酸化物のペロブスカイト構造の結晶核を形成する第1の工程と、結晶核が形成された基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基板上に供給し、 $0.1\text{Torr}$  以上とした圧力で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロブスカイト結晶構造の強誘電体膜を基板上に形成する第2の工程とを備えるようにした。



このように成膜するようにしたので、第 2 の工程では、有機金属原料ガスが中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

【 0 0 1 2 】

ところで、その第 1 の工程では、基板を所定温度とし、かつ、0. 0 0 1 ~ 0. 0 1 T o r r とした圧力で鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基板上に供給して基板上に結晶核を形成するようにしてもよい。

また、第 1 の工程では、基板を所定温度とし、かつ、0. 0 0 1 ~ 0. 0 1 T o r r とした圧力で、希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基板上に供給して基板上に結晶核を形成するようにしてもよい。

また、第 1 の工程では、基板を所定温度とし、かつ、0. 1 T o r r 以上とした圧力で、希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基板上に供給して基板上に結晶核を形成するようにしてもよい。

【 0 0 1 3 】

また、第 1 の工程では、基板を所定温度とし、かつ、鉛とチタンの各有機金属原料の少なくとも 1 つ以上を有機溶媒に溶解し、これらを気化して供給することで、有機溶媒の気化ガスと他のガスとから構成された希釈ガスで希釈された P b と T i の各有機金属原料のガスと酸化ガスを基板上に供給して基板上に結晶核を形成するようにしてもよい。

一方、第 2 の工程では、鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料の少なくとも 1 つ以上を有機溶媒に溶解し、これらを気化して供給することで、有機溶媒の気化ガスを含む希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスを供給するようにしても良い。また、上述した希釈ガスとしては、各有機金属原料およびそれらの分解生成物ならびに酸化ガスと反応しないガスを用いるようにした方がよい。そのガスとしては、例えば、不活性ガスを用いるようにすればよい。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下この発明の実施の形態を図を参照して説明する。

## 実施の形態 1

始めに、この発明の第 1 の実施の形態について説明する。この実施の形態 1 では、例えば、図 1 に示すような成膜装置を用いて P Z T の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 101 内に、ウエハステージ 102 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 103 を備えている。ウエハステージ 102 にはヒータ 102a が内蔵され、このヒータ 102a によりウエハステージ 102 上に載置されたウエハ 104 を加熱する。このウエハ 104 は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。

## 【0015】

その反応器 101 内には、2つの Pb 原料供給部 105、106 と Zr 原料供給部 107 と Ti 原料供給部 108 とより供給された各 MO 原料ガスが供給される。また、酸化ガス供給部 109 より  $\text{NO}_2$  や  $\text{O}_2$  などの酸化ガスが供給される。

まず、Pb 原料供給部 105 には、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$  が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。その、Pb 原料供給部 105 より送り出された Pb 原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段 (MFC) 105a により流量を制御されて気化器 105b に供給される。そして、酢酸ブチル溶液が気化器 105b で気化されることにより、酢酸ブチルの気体と  $\text{Pb}(\text{DPM})_2$  の気体とが、シャワーヘッド 103 を介して反応器 101 内に導入される。なお、それら気体は、気化器 105b においてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド 103 に供給される。

## 【0016】

また、Pb 原料供給部 106 には、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$  が用意され、これは 170℃ 程度加熱されることで昇華し、Pb の原料ガスを生成する。また、Zr 供給部 107 には、 $\text{Zr}(\text{O}-t-\text{Bu})_4$  が用意され、これは 80℃ 程度に加熱されることで昇華し、Zr の原料ガスを生成する。その原料ガスは、流量制御手段 107a により流量を制御され、シャワーヘッド 103 を介して反応器 101 内に導入される。同様に、Ti 原料供給部 108 には、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{Pr})_4$  が用意され、これは 75℃ 程度に加熱されることで昇華し、Ti の原料ガスを生成

する。その原料ガスは、流量制御手段 108a により流量を制御され、シャワーヘッド 103 を介して反応器 101 内に導入される。

なお、酸化ガス供給部 109 から供給される酸化ガスも、流量制御手段 109a により流量を制御され、シャワーヘッド 103 を介して反応器 101 内に導入される。

#### 【0017】

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド 103 において混合されてから反応器 101 内に供給される。そのシャワーヘッド 103 の反応器 101 側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、その複数の吐出ノズルによりウエハステージ 102 上に載置されたウエハ 104 上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド 103 に導入された酸化ガスは、シャワーヘッド 103 内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド 103 の反応器 101 側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。そして、その吐出された酸化ガスは、ウエハステージ 102 上に載置されたウエハ 104 上で、各原料ガスと混合する。このようにすることで、シャワーヘッド内 103 においては、各原料ガスと酸化ガスとが混ざることがない。したがって、シャワーヘッド 103 内でそれらが反応して反応生成物を生成してしまうことを抑制できるので、各原料ガスを安定してウエハ 104 上に供給できるようになる。

#### 【0018】

また、反応器 101 には、コールドトラップ 110、圧力制御手段 111 を介して真空ポンプ 112 が連通されている。すなわち、反応器 101 内は、圧力制御手段 111 に制御された中で、真空ポンプ 112 により減圧状態が得られるように構成されている。その減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 110 により、反応器 101 内より排出される低温で液化もしくは固化する物質が除去される。

#### 【0019】

そして、この実施の形態 1 では、次に示すようにして、ウエハ 104 上に PZT の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $\text{PbTiO}_3$  の結晶核をウエハ 104 上に形成した。

まず、ウェハステージ102上にウェハ104を載置し、ヒータ102aによりウェハ104を400～450℃の範囲とした。また、真空ポンプ112により排気するなどにより、反応器101内の真空度を0.001～0.01 Torrとした。

#### 【0020】

一方、Pb原料供給部106から、Pb(DPM)<sub>2</sub>を昇華させたガス(Pb原料ガス)を0.4 sccmの流量でシャワーヘッド103に供給し、また、同時に、Ti原料供給部108からTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>を昇華させたガス(Ti原料ガス)を0.3 sccmの流量でシャワーヘッド103に供給した。そして、それらとともに、酸化ガスとしてNO<sub>2</sub>を6 sccmの流量でシャワーヘッド103に供給した。

#### 【0021】

以上のことにより、それらシャワーヘッド103に供給されたPb原料ガスとTi原料ガスは、シャワーヘッド103内で混合されて反応器101内のウェハ104上に導入される。一方、NO<sub>2</sub>は、このシャワーヘッド103においてはそれらと混合されることなく、反応器101内のウェハ104上に導入される。

この結果、この実施の形態1では、反応器101内の圧力を0.01～0.001 Torr程度と高真空の状態、加熱されているウェハ104上にPbTiO<sub>3</sub>の結晶核を形成した。この結晶核の形成は約50秒間行った。

#### 【0022】

次に、その核形成に引き続き、次に示すようにしてPZT薄膜の形成を行った。

まず、ウェハ104の加熱温度は同一の状態に保持する。そして、反応器101内の真空度は、0.1 Torrと低真空の状態とした。この状態で、Pb原料供給部106からのPb原料ガスの供給を停止し、Pb原料供給部105からの供給に切り換えた。すなわち、Pb原料供給部105より、Pb(DPM)<sub>2</sub>が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段105aで所定流量に流量制御して気化器105bに供給し、酢酸ブチルとともに溶解しているPb(DPM)<sub>2</sub>を気化器105bで気化する。そして、これらにヘリウムガス

を流量「250 sccm」で添加してシャワーヘッド103に供給した。このとき、気化器105bより供給されるPb原料ガス、すなわち気化したPb (DPM)<sub>2</sub>の供給流量は、標準状態で「0.4 sccm」程度となるようにした。なお、気化した酢酸ブチルの供給流量は、約「27 sccm」程度となっている。

## 【0023】

また、Ti原料ガスは、「0.35 sccm」の流量でシャワーヘッド103に供給した。

そして、新たにZr原料ガスをウエハ104上に供給するようにした。ここでは、Zr供給部107からZr (O-t-Bu)<sub>4</sub>を昇華させたガスを「0.3 sccm」の流量でシャワーヘッド103に供給した。この結果、シャワーヘッド103内では、Pb原料ガスとTi原料ガスに加え、新たに、酢酸ブチルとヘリウムおよび、Zr原料ガスが混合されることになる。そして、ウエハ104上には、Pb原料ガスとTi原料ガスとZr原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、それらとは別に、NO<sub>2</sub>も供給される。

## 【0024】

このとき、反応器101内のウエハ104上では、Pb原料ガスであるPb (DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.4 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6) \approx 0.00141$ となっており、また、Ti原料ガスであるTi (O-i-P)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.3 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6) \approx 0.00105$ となっており、そして、Zr原料ガスであるZr (O-t-Bu)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.35 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6) \approx 0.00123$ となっている。

## 【0025】

このように、この実施の形態1では、核形成をした後では、反応器101内の圧力は0.1 Torr程度と低真空であるが、有機溶媒の気化ガスやヘリウムなど成膜に関与しないガスを希釈ガスとして供給することで、供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ104上には、すでに、Pb TiO<sub>3</sub>の結晶核が形成されるので、それを種として、ウエハ104上にペロブ

スカイト結晶構造のPZT薄膜が形成された。そして、この実施の形態1では、PZT薄膜の形成において、反応器101内の真空度を0.1 Torrと低真空状態としているので、反応器101内の導入された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

## 【0026】

この結果、この実施の形態1によれば、ウエハ104上に供給した各ガスは、シャワーヘッド103を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエハ104上に組成が均一な状態でPZT薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成したPZT薄膜と比較した結果を図2に示す。まず、図2(a)は、形成されたPZT膜における $Pb/(Zr+Ti)$ 比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図2(a)のグラフの縦軸は、 $Pb/(Zr+Ti)$ 比を示している。また、図2(b)は、形成されたPZT膜における $Zr/Ti$ 比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図2(b)のグラフの縦軸は、 $Zr/Ti$ 比を示している。また、どちらにおいても、黒丸でこの実施の形態1の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成されたPZT膜の結果を示している。

## 【0027】

それら図2(a)，(b)に示す結果から明らかなように、この実施の形態1によれば、PZTのペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、上記実施の形態1においては、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の100倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

## 【0028】

実施の形態2

次に、この発明の第2の実施の形態について説明する。この実施の形態2では、例えば、図3に示すような成膜装置を用いてPZTの薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器301内に、ウエハステージ302を備え、またこれに対向してシャワーヘッド303を備えている。ウエハステージ302にはヒータ302aが内蔵され、このヒータ302aによりウエハステージ302上に載置されたウエハ304を加熱する。このウエハ304は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施の形態1とほぼ同様である。

#### 【0029】

その反応器301内には、Pb原料供給部305、Zr原料供給部306、チタン原料供給部307より供給された各MO原料ガスが供給され、また酸化ガス供給部308よりNO<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>などの酸化ガスが供給されるように構成されている。まず、Pb原料供給部305には、Pb(DPM)<sub>2</sub>が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。その、Pb原料供給部305より送り出されたPb原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段(MFC)305aにより流量を制御されて気化器305bに供給される。そして、酢酸ブチル溶液が気化器305bで気化されることにより、酢酸ブチルの気体とPb(DPM)<sub>2</sub>の気体とが、シャワーヘッド303を介して反応器301内に導入される。なお、その気体は、気化器305bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド303に供給される。

#### 【0030】

また、Zr供給部306には、Zr(O-t-Bu)<sub>4</sub>が用意され、これは加熱されることで昇華して、Zrの原料ガスを生成する。その原料ガスは、流量制御手段306aにより流量を制御され、シャワーヘッド303を介して反応器301内に導入される。

同様に、Ti原料供給部307には、Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>が用意され、これも加熱されることで昇華して、Tiの原料ガスを生成する。その原料ガスは、流量制御手段307aにより流量を制御され、シャワーヘッド303を介して反応器301内に導入される。

なお、酸化ガス供給部 3 0 8 から供給される酸化ガスも、流量制御手段 3 0 8 a により流量を制御され、シャワーヘッド 3 0 3 を介して反応器 3 0 1 内に導入される。

#### 【 0 0 3 1 】

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド 3 0 3 において混合されてから反応器 3 0 1 内に供給される。そのシャワーヘッド 3 0 3 の反応器 3 0 1 側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、その複数の吐出ノズルによりウエハステージ 3 0 2 上に載置されたウエハ 3 0 4 上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド 3 0 3 に導入された酸化ガスは、シャワーヘッド 3 0 3 内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド 3 0 3 の反応器 3 0 1 側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。そして、その吐出された酸化ガスは、ウエハステージ 3 0 2 上に載置されたウエハ 3 0 4 上で、各原料ガスと混合する。

#### 【 0 0 3 2 】

また、反応器 3 0 1 には、コールドトラップ 3 1 0、圧力制御手段 3 1 1 を介して真空ポンプ 3 1 2 が連通されている。すなわち、反応器 3 0 1 内は、圧力制御手段 3 1 1 に制御された中で、真空ポンプ 3 1 2 により減圧状態が得られるように構成されている。その減圧状態は、例えば、0. 0 0 1 ~ 1 0 T o r r 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 3 1 0 により、反応器 3 0 1 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

#### 【 0 0 3 3 】

そして、この実施の形態 2 では、次に示すようにして、ウエハ 3 0 4 上に P Z T の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $PbTiO_3$  の結晶核をウエハ 3 0 4 上に形成した。

まず、ウエハステージ 3 0 2 上にウエハ 3 0 4 を載置し、ヒータ 3 0 2 a によりウエハ 3 0 4 を 4 0 0 ~ 4 5 0 °C の範囲とした。また、真空ポンプ 3 1 2 により排気するなどにより、反応器 3 0 1 内の真空度を 0. 1 T o r r とした。

#### 【 0 0 3 4 】

一方、P b 原料供給部 3 0 5 より、 $Pb(DPM)_2$  が 0. 1 モル濃度で溶解



している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 305a で  $0.15 \text{ g/min}$  に流量制御して気化器 305b に供給し、酢酸ブチルとともに溶解している  $\text{Pb (DPM)}_2$  を気化器 305b で気化する。そして、これらにヘリウムガスを流量「 $250 \text{ sccm}$ 」で添加してシャワーヘッド 303 に供給した。このとき、気化器 305b より供給される  $\text{Pb}$  原料ガス、すなわち気化した  $\text{Pb (DPM)}_2$  の供給流量は標準状態で「 $0.35 \text{ sccm}$ 」程度となる。また、気化した酢酸ブチルの供給流量は、約「 $27 \text{ sccm}$ 」程度となっている。

## 【0035】

また同時に、 $\text{Ti}$  原料供給部 307 から  $\text{Ti (O-i-Pr)}_4$  を昇華させたガス ( $\text{Ti}$  原料ガス) を「 $0.31 \text{ sccm}$ 」の流量でシャワーヘッド 303 に供給するとともに、酸化ガスとして  $\text{NO}_2$  を「 $6 \text{ sccm}$ 」の流量でシャワーヘッド 303 に供給した。

以上のことにより、それらシャワーヘッド 303 に供給された  $\text{Pb}$  原料ガスと  $\text{Ti}$  原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムは、シャワーヘッド 303 内で混合されて反応器 301 内のウエハ 304 上に導入される。一方、 $\text{NO}_2$  は、このシャワーヘッド 303 においてはそれらと混合されることなく、反応器 301 内のウエハ 304 上に導入される。

## 【0036】

このとき、反応器 301 内のウエハ 304 上では、 $\text{Pb}$  原料ガスである  $\text{Pb (DPM)}_2$  の分圧は、 $0.35 / (0.35 + 27 + 250 + 6 + 0.31) \div 0.00123$  となる。また、 $\text{Ti}$  原料ガスである  $\text{Ti (O-i-Pr)}_4$  の分圧は、 $0.31 / (0.35 + 27 + 250 + 6 + 0.31) \div 0.00109$  となる。

このように、この実施の形態 2 では、反応器 301 内の圧力は  $0.1 \text{ Torr}$  程度と低真空であるが、供給している各原料ガスの分圧を低い状態としているので、加熱されているウエハ 304 上には、 $\text{PbTiO}_3$  の結晶核が形成されるようになる。そして、この結晶核の形成は、約 50 秒間行った。

## 【0037】

次に、その核形成に引き続き、次に示すようにして PZT 薄膜の形成を行った

まず、ウエハ304の加熱温度および反応器301内の真空度は同一の状態を保持したまま、新たにZr原料ガスをウエハ304上に供給するようにした。ここでは、Zr供給部306からZr (O-t-Bu)<sub>4</sub>を昇華させたガスを「0.33 sccm」の流量でシャワーヘッド303に供給した。この結果、シャワーヘッド303内では、Pb原料ガスとTi原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムに加え、Zr原料ガスも混合されることになる。そして、ウエハ304上には、Pb原料ガスとTi原料ガスとZr原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、それらとは別に、NO<sub>2</sub>も供給される。

## 【0038】

このとき、反応器301内のウエハ304上では、Pb原料ガスであるPb (DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.35 / (0.35 + 27 + 250 + 0.31 + 0.33 + 6) \approx 0.00123$ となっており、また、Ti原料ガスであるTi (O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は0.00109となっており、そして、Zr原料ガスであるZr (O-t-Bu)<sub>4</sub>の分圧は0.00116となっている。

## 【0039】

このように、この実施の形態2では、反応器301内の圧力は0.1 Torr程度と低真空であるが、有機溶媒の気化ガスやヘリウムなど成膜に関与しないガスを希釈ガスとして供給することで、供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ304上には、すでに、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核が形成されるので、それを種として、ウエハ304上にペロブスカイト結晶構造のPZT薄膜が形成された。そして、この実施の形態2では、PZT薄膜の形成において、反応器301内の真空度を0.1 Torrと低真空状態としているので、反応器301内の導入された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

## 【0040】

この結果、この実施の形態2によれば、ウエハ304上に供給した各ガスは、シャワーヘッド303を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエ

ハ 3 0 4 上に組成が均一な状態で P Z T 薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成した P Z T 薄膜と比較した結果を図 4 に示す。まず、図 4 (a) は、形成された P Z T 膜における  $Pb / (Zr + Ti)$  比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図 4 (a) のグラフの縦軸は、 $Pb / (Zr + Ti)$  比を示している。また、図 4 (b) は、形成された P Z T 膜における  $Zr / Ti$  比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図 4 (b) のグラフの縦軸は、 $Zr / Ti$  比を示している。また、どちらにおいても、黒丸でこの実施の形態 1 の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された P Z T 膜の結果を示している。

#### 【 0 0 4 1 】

それら図 4 (a) , (b) に示す結果から明らかなように、この実施の形態 2 においても、P Z T のペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、この実施の形態 2 においても、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 1 0 0 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

#### 【 0 0 4 2 】

##### 実施の形態 3

次に、この発明の第 3 の実施の形態について説明する。この実施の形態 3 では、例えば、図 5 に示すような成膜装置を用いて P Z T の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 5 0 1 内に、ウエハステージ 5 0 2 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 5 0 3 を備えている。ウエハステージ 5 0 2 にはヒータ 5 0 2 a が内蔵され、このヒータ 5 0 2 a によりウエハステージ 5 0 2 上に載置されたウエハ 5 0 4 を加熱する。このウエハ 5 0 4 は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成さ

れているものである。これらは、上述した実施の形態 1, 2 とほぼ同様である。

【0043】

その反応器 501 内には、Pb 原料供給部 505, Zr 原料供給部 506, チタン原料供給部 507 より供給された各 MO 原料ガスが供給され、また酸化ガス供給部 508 より NO<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> などの酸化ガスが供給されるように構成されている。

まず、Pb 原料供給部 505 には、Pb (DPM)<sub>2</sub> が用意され、これを加熱して昇華させることで、Pb の原料ガスを生成させるようにしている。そして、その原料ガスは、流量制御手段 505a により流量を制御され、シャワーヘッド 503 を介して反応器 501 内に導入される。

【0044】

また、Zr 供給部 506 には、Zr (O-t-Bu)<sub>4</sub> が用意され、これを加熱されることで昇華して、Zr の原料ガスを生成する。その原料ガスは、流量制御手段 506a により流量を制御され、シャワーヘッド 503 を介して反応器 501 内に導入される。

同様に、Ti 原料供給部 507 には、Ti (O-i-Pr)<sub>4</sub> が用意され、これも加熱されることで昇華して、Ti の原料ガスを生成する。その原料ガスは、流量制御手段 507a により流量を制御され、シャワーヘッド 503 を介して反応器 501 内に導入される。

なお、酸化ガス供給部 508 から供給される酸化ガスも、流量制御手段 508a により流量を制御され、シャワーヘッド 503 を介して反応器 501 内に導入される。

【0045】

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド 503 において混合されてから反応器 501 内に供給される。そのシャワーヘッド 503 の反応器 501 側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、その複数の吐出ノズルによりウエハステージ 502 上に載置されたウエハ 504 上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド 503 に導入された酸化ガスは、シャワーヘッド 503 内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド 503

の反応器 501 側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。そして、その吐出された酸化ガスは、ウエハステージ 502 上に載置されたウエハ 504 上で、各原料ガスと混合する。

## 【0046】

そして、この実施の形態 3 で用いる成膜装置では、希釈ガス供給部 509 を新たに備え、流量生魚手段 509a により流量制御した状態で、ヘリウムなどの不活性ガスからなる希釈ガスをシャワーヘッド 503 に導入するようにした。また、この希釈ガスは、シャワーヘッド 503 において、原料ガスと混合されて反応室 501 内に供給するようにした。

また、反応器 501 には、コールドトラップ 510、圧力制御手段 511 を介して真空ポンプ 512 が連通されている。すなわち、反応器 501 内は、圧力制御手段 511 に制御された中で、真空ポンプ 512 により減圧状態が得られるように構成されている。その減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 510 により、反応器 501 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

## 【0047】

そして、この実施の形態 3 では、次に示すようにして、ウエハ 504 上に PZT の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $\text{PbTiO}_3$  の結晶核をウエハ 504 上に形成した。

まず、ウエハステージ 502 上にウエハ 504 を載置し、ヒータ 502a によりウエハ 504 を 400~450℃ の範囲とした。また、真空ポンプ 512 により排気するなどにより、反応器 501 内の真空度を 0.1 Torr とした。

それらの設定状態において、まず、Pb 原料供給部 505 より、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$  を 170℃ に加熱することで昇華させた Pb 原料ガスを、流量「0.4 sccm」でシャワーヘッド 503 に供給した。

## 【0048】

また同時に、Ti 原料供給部 507 から  $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{Pr})_4$  を 80℃ に加熱することで昇華させた Ti 原料ガスを、流量「0.3 sccm」でシャワーヘッド 503 に供給するとともに、酸化ガスとして  $\text{NO}_2$  を流量「5 sccm」でシャワー

ヘッド503に供給した。

そして、この実施の形態3では、希釈ガス供給部509より、希釈ガスとして窒素ガスを流量「250 sccm」でシャワーヘッド503に供給した。

以上のことにより、それらシャワーヘッド503に供給されたPb原料ガスとTi原料ガスおよび希釈ガスが、シャワーヘッド503内で混合されて反応器501内のウエハ504上に導入される。一方、 $\text{NO}_2$ は、このシャワーヘッド503においてはそれらと混合されることなく、反応器501内のウエハ504上に導入される。

#### 【0049】

このとき、反応器501内のウエハ504上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.4 / (0.4 + 0.3 + 250 + 5) \approx 0.00156$ となる。また、Ti原料ガスであるTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.3 / (0.4 + 0.3 + 250 + 5) \approx 0.00117$ となる。

このように、この実施の形態3では、反応器501内の圧力は0.1 Torr程度と低真空であるが、希釈ガスを加えることで供給している各原料ガスの分圧を低い状態としているので、加熱されているウエハ504上には、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核が形成されるようになる。そして、この結晶核の形成は、約50秒間行った。

#### 【0050】

次に、その核形成に引き続き、次に示すようにしてPZT薄膜の形成を行った。

まず、ウエハ504の加熱温度および反応器501内の真空度は同一の状態を保持したまま、新たにZr原料ガスをウエハ504上に供給するようにした。ここでは、Zr供給部506からZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>を昇華させたガス(Zn原料ガス)を、流量「0.3 sccm」でシャワーヘッド303に供給した。また、Ti原料ガスの供給流量を、「0.35 sccm」とした。

#### 【0051】

この結果、シャワーヘッド303内では、Pb原料ガスとTi原料ガスおよび希釈ガスに加え、Zr原料ガスも混合されることになる。そして、ウエハ304

上には、Pb原料ガスとTi原料ガスとZr原料ガスおよび希釈ガスとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、それらとは別に、 $\text{NO}_2$ も供給される。

このとき、反応器301内のウエハ304上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.4 / (0.4 + 0.35 + 0.3 + 250 + 5) \approx 0.00156$ となっており、また、Ti原料ガスであるTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は0.00137となっており、そして、Zr原料ガスであるZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>の分圧は0.00117となっている。

#### 【0052】

このように、この実施の形態3では、反応器301内の圧力は0.1 Torr程度と低真空であるが、成膜に関与しない窒素ガスを希釈ガスとして供給することで、供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ304上には、すでに、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核が形成されるので、それを種として、ウエハ304上にペロブスカイト結晶構造のPZT薄膜が形成された。

そして、この実施の形態3では、PZT薄膜の形成において、反応器301内の真空度を0.1 Torrと低真空状態としているので、反応器301内の導入された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

#### 【0053】

この結果、この実施の形態3によれば、ウエハ304上に供給した各ガスは、シャワーヘッド303を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエハ304上に組成が均一な状態でPZT薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成したPZT薄膜と比較した結果を図6に示す。まず、図6(a)は、形成されたPZT膜におけるPb/(Zr+Ti)比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図6(a)のグラフの縦軸は、Pb/(Zr+Ti)比を示している。また、図6(b)は、形成されたPZT膜におけるZr/Ti比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図6(b)のグラフの縦軸は、Zr/Ti比を示している。また、どちらにおいても、黒丸でこの実施の形態1の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された

P Z T 膜の結果を示している。

【 0 0 5 4 】

それら図 6 ( a ) , ( b ) に示す結果から明らかなように、この実施の形態 3 においても、P Z T のペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、この実施の形態 3 でも、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

【 0 0 5 5 】

ところで、上述した実施の形態 1 ~ 3 に示したこの発明の成膜方法では、P Z T の薄膜を形成する段階においては、0. 1 T o r r 程度と低真空の状態とし手いるため、反応機内に原料ガスなど原料ガスをより多く供給することが可能となる。そして、このようにより多くの原料ガスを送り込むことができるので、P Z T の成膜速度を向上させることができる。

図 7 は、原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示すものであり、これらから明らかなように、原料ガスの供給量を増加させることで、成膜速度を増加させることができる。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明では、基体上に鉛とチタンからなる酸化物のペロブスカイト構造の結晶核を形成する第 1 の工程と、結晶核が形成された基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基板上に供給し、0. 1 T o r r 以上とした圧力で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロブスカイト結晶構造の強誘電体膜を基板上に形成する第 2 の工程とを備えるようにした。

【 0 0 5 7 】

このように成膜するようにしたので、第 2 の工程では、各有機金属原料ガスなどが、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。また、各有機金属原料ガスは、希釈ガスで希釈して供給するので、それらの基体上での分



圧は 0. 0 1 T o r r に満たない低い値となっている。すなわち、高真空中で成膜しているような状態となっている。この結果、この発明によれば、各有機金属原料などを基体上に均一に供給できるようになるため、P Z T のペロブスカイト結晶膜を 4 5 0 ℃ 以下の低温で均一に形成できるようになるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の第 1 の実施の形態において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

【図 2】 この発明の実施の形態 1 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

【図 3】 この発明の第 2 の実施の形態において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

【図 4】 この発明の実施の形態 2 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

【図 5】 この発明の第 3 の実施の形態において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

【図 6】 この発明の実施の形態 3 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

【図 7】 原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示す特性図である。

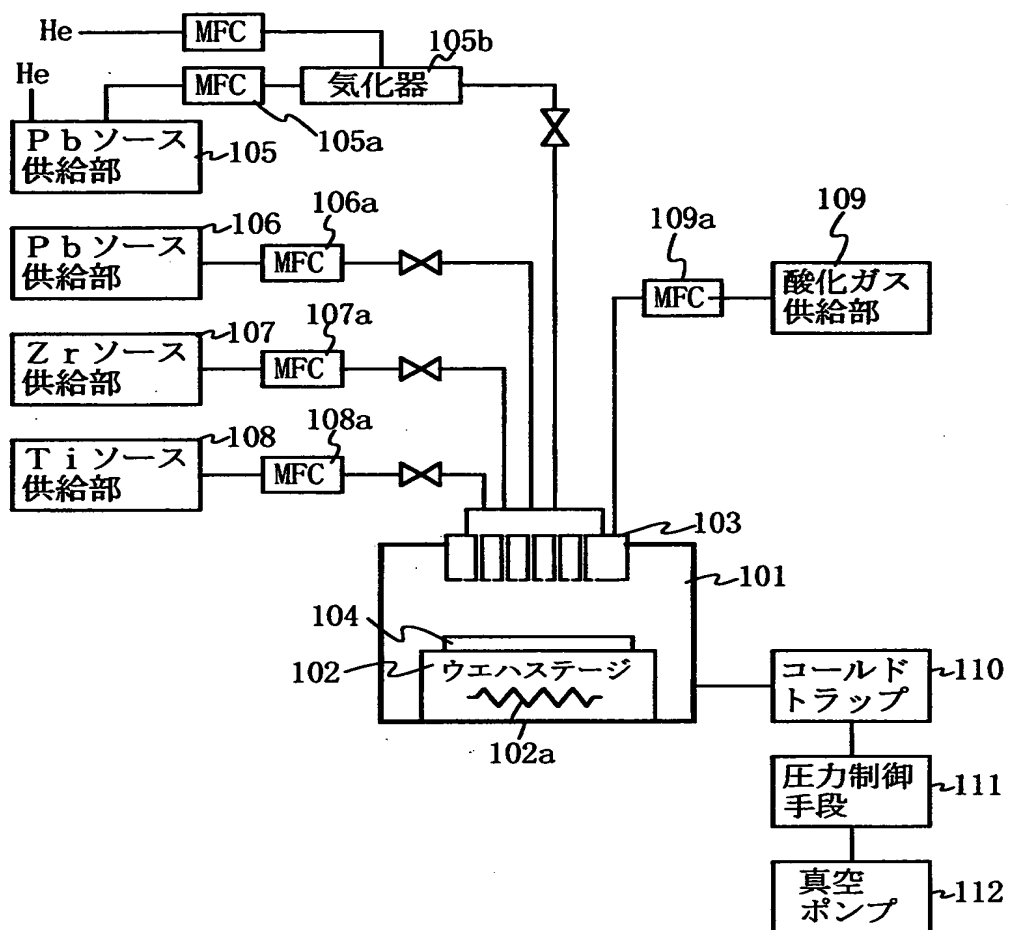
【図 8】 強誘電体メモリ素子の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

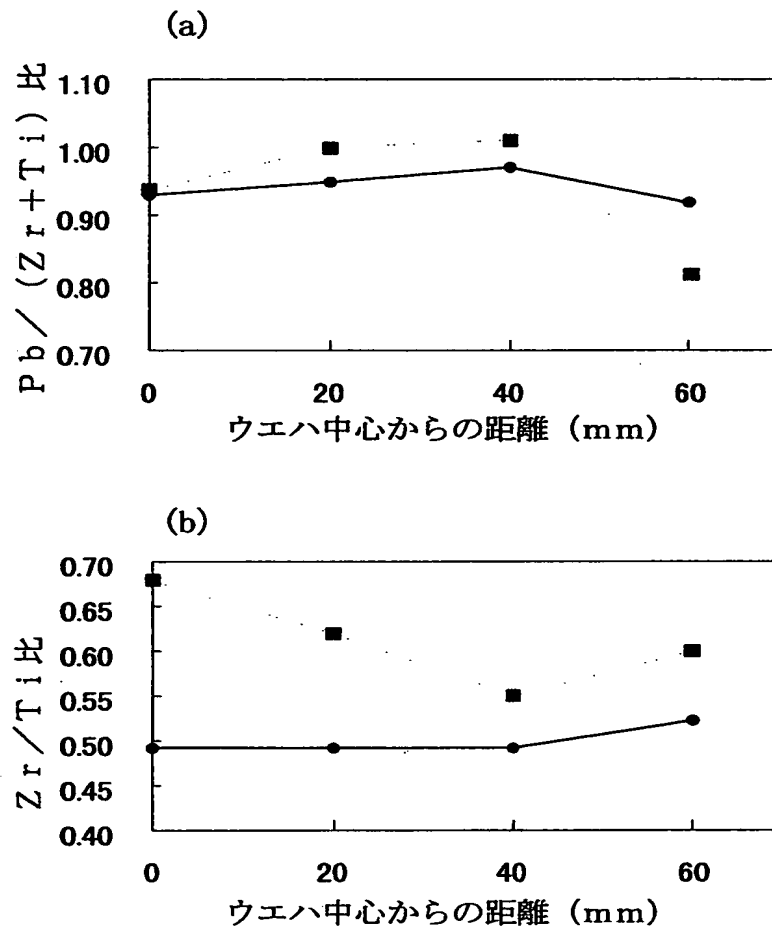
1 0 1 … 反応器、1 0 2 … ウエハステージ、1 0 3 … シャワーヘッド、1 0 4 … ウエハ、1 0 5, 1 0 6 … P b 原料供給部、1 0 7 … Z r 原料供給部、1 0 8 … T i 原料供給部、1 0 9 … 酸化ガス供給部、1 1 0 … コールドトラップ、1 1 1 … 圧力制御手段、1 1 2 … 真空ポンプ。

【書類名】 図面

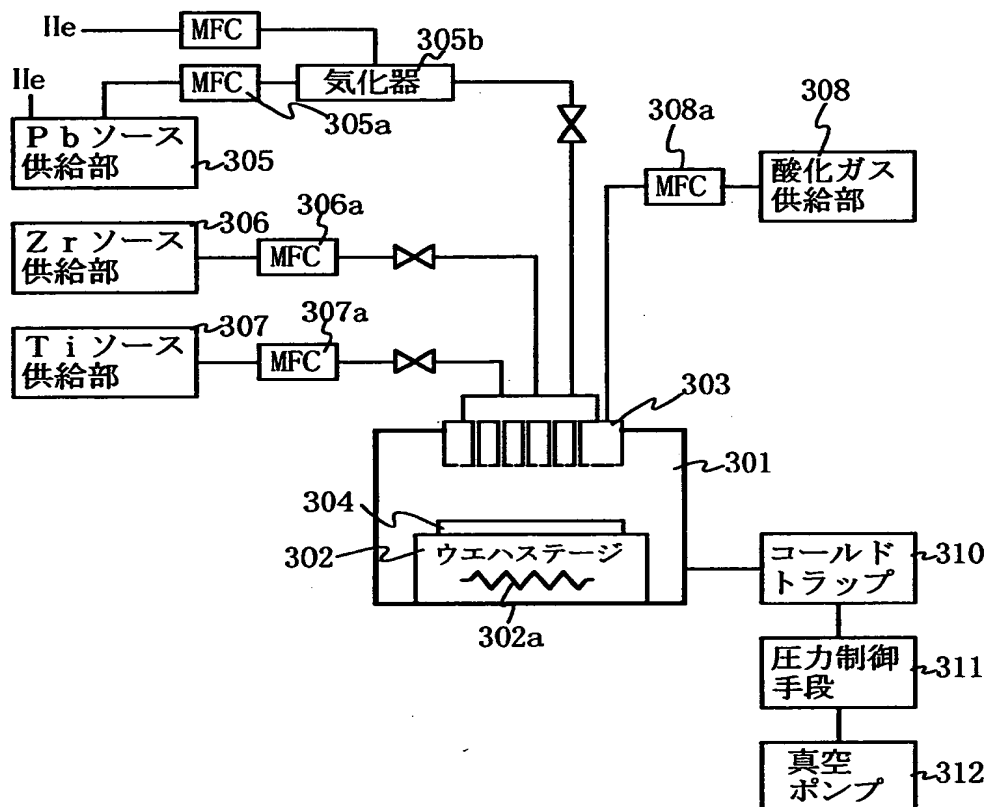
【図 1】



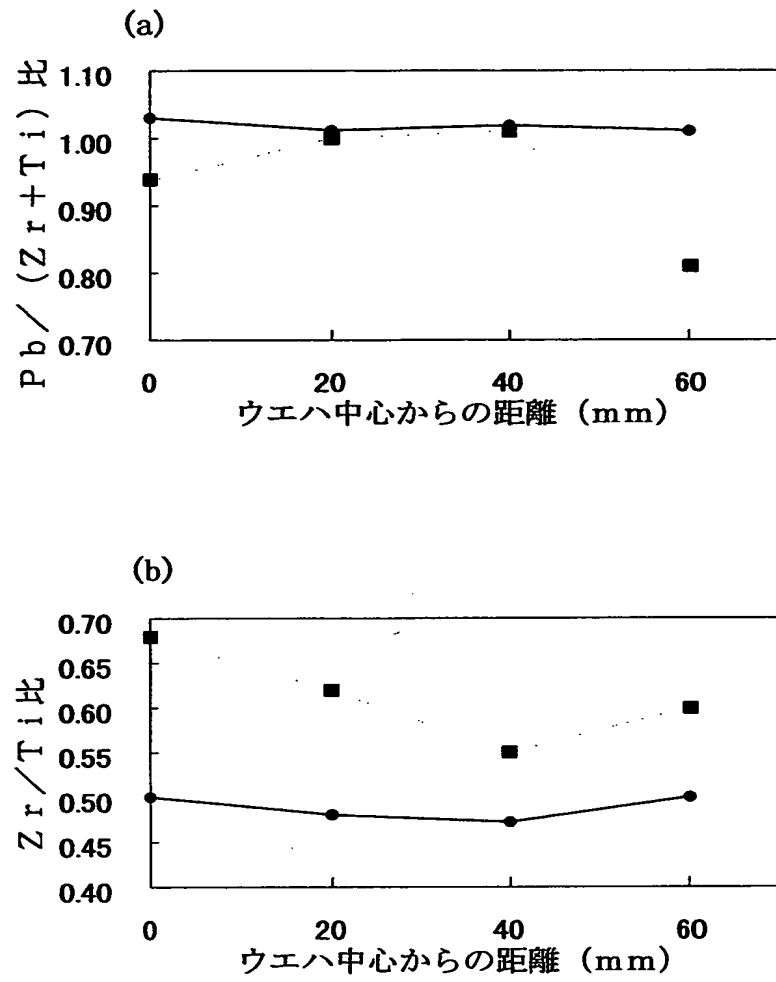
【図 2】



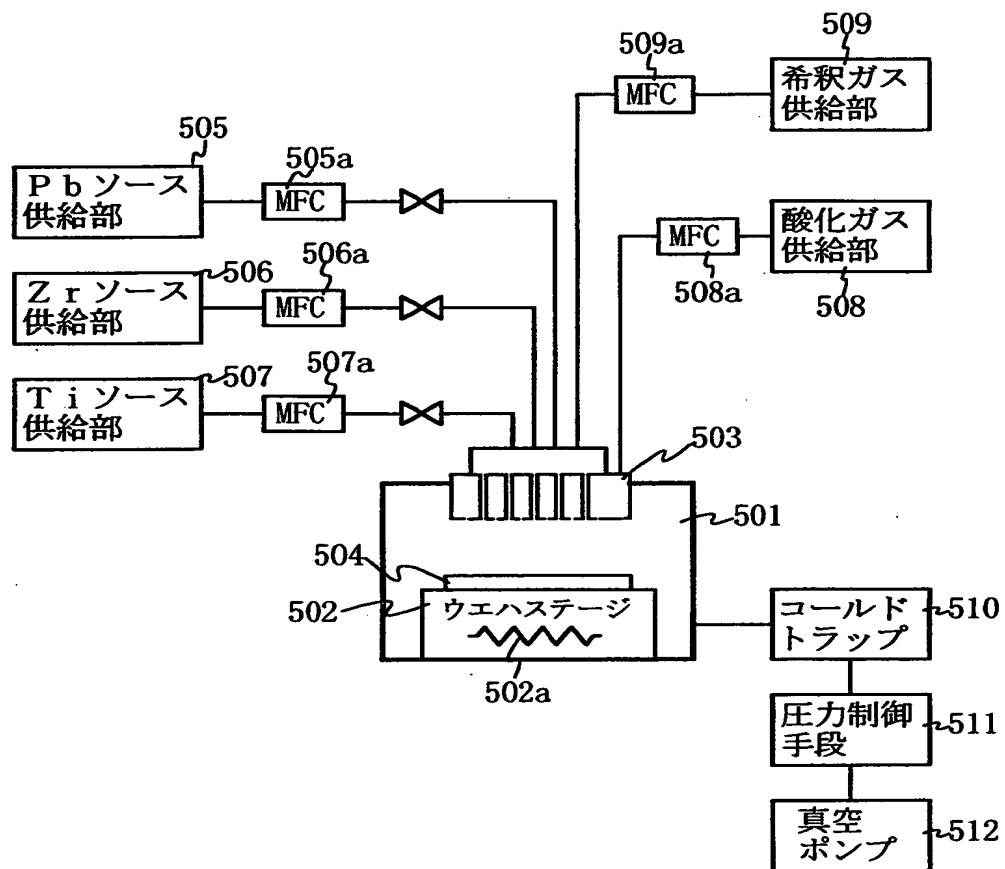
【図 3】



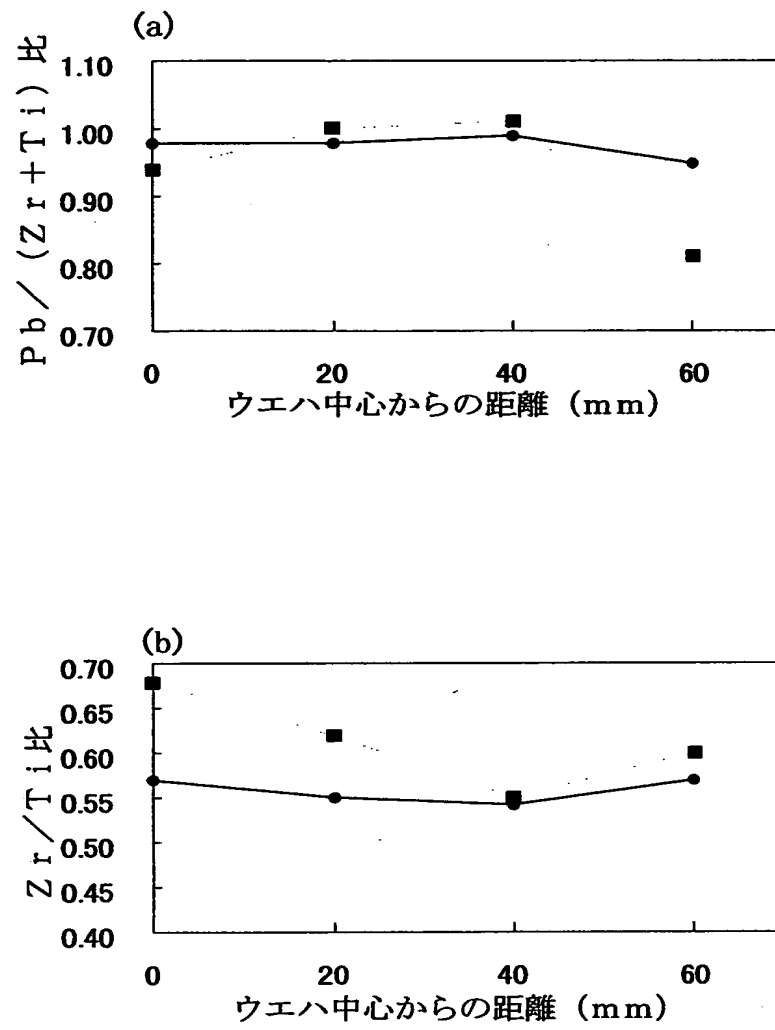
【図 4】



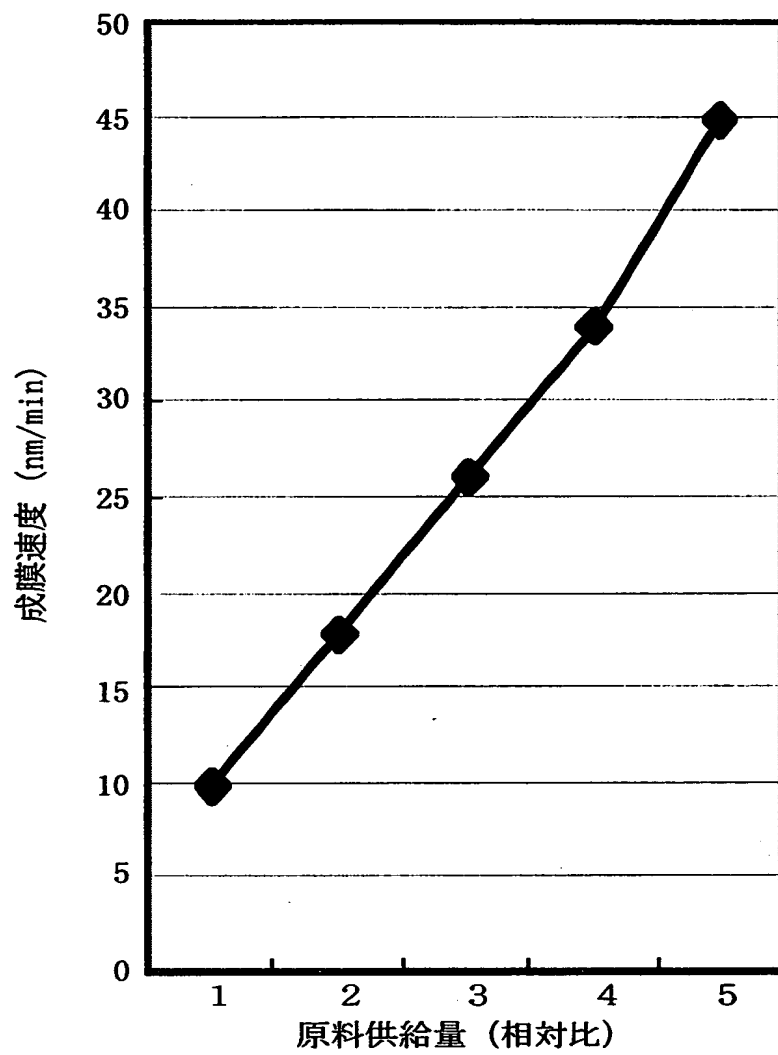
【図 5】



【図 6】

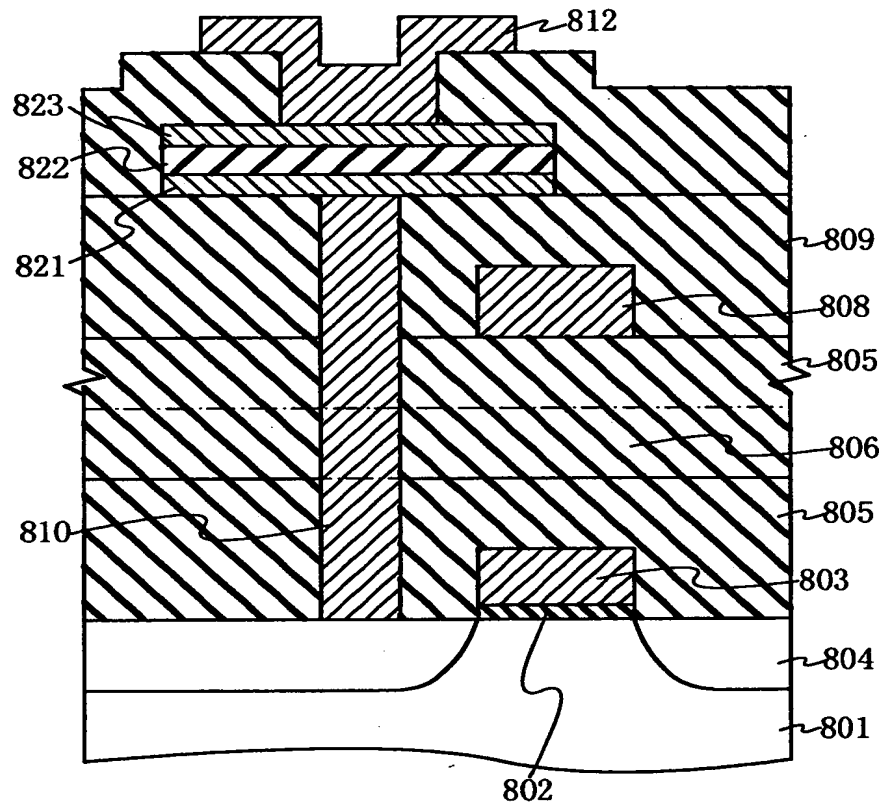


【図 7】





【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 450℃以下の温度で、P Z T のペロブスカイト結晶膜を均一に形成できるようにする。

【解決手段】 反応器 1 0 1 内の真空度は、0.1 Torr と低真空の状態とし、この状態で、P b 原料供給部 1 0 5 より、P b (D P M)<sub>2</sub> が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 1 0 5 a で所定流量に流量制御して気化器 1 0 5 b に供給し、酢酸ブチルとともに溶解している P b (D P M)<sub>2</sub> を気化器 1 0 5 b で気化する。そして、これらにヘリウムガスを流量「250 s c c m」で添加してシャワーヘッド 1 0 3 に供給する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219967]

1. 変更年月日	1994年 9月 5日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂5丁目3番6号
氏 名	東京エレクトロン株式会社